

United States Patent [19]

Okudaira et al.

[11] Patent Number: 4,877,445
 [45] Date of Patent: Oct. 31, 1989

[54] METHOD FOR PRODUCING A METAL FROM ITS HALIDE

[75] Inventors: Shigenori Okudaira, Ninomiya; Takefumi Irie; Hiroshi Uchida, both of Chigasaki; Eiichi Fukasawa, Samukawa; Kazuhiko Kobayashi, Chigasaki; Masamori Yamaguchi, Nakai, all of Japan

[73] Assignee: Toho Titanium Co., Ltd., Tokyo, Japan

[21] Appl. No.: 214,042

[22] Filed: Jun. 30, 1988

[30] Foreign Application Priority Data

Jul. 9, 1987 [JP] Japan 62-169715

[51] Int. Cl.⁴ C22B 34/10; C01B 33/02

[52] U.S. Cl. 75/0.5 B; 75/0.5 BB;
75/84.5; 423/350

[58] Field of Search 75/0.5 B, 0.5 BB, 0.5 R;
423/348-350

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,827,371 3/1958 Quin 75/26
 2,997,385 8/1961 Winters, Jr. 75/34.5
 3,012,862 12/1961 Bertrand et al. 23/223.5
 4,383,852 5/1983 Yoshizawa 75/0.5 B

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

736852 9/1955 United Kingdom .

OTHER PUBLICATIONS

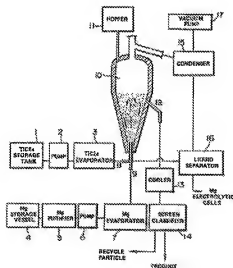
Chemical Abstract, vol. 53, Jan. 10-Feb. 25, 1959, p. 12145i, "Apparatus for Continuous Production of Pure Titanium and Zirconium."

Primary Examiner—Christopher W. Brody
 Attorney, Agent, or Firm—Oblon, Spivak, McClelland, Maier & Neustadt

[57] ABSTRACT

A method for producing metal by the reduction of a metal halide by a reducing metal agent capable of continuously producing homogeneous metal of high purity. In the method, particles of the same metal as the metal to be produced are charged into a reaction vessel and the metal halide and the reducing metal agent both in vapor form, are ejected upwards into the reaction vessel from its lower portion to form a fluidized bed of the metal particles in the vessel. The reducing reaction between the two vapors takes place on the surface of the metal particles at a temperature below the melting point of the metal product and at a pressure below a vapor pressure of each of the reducing metal agent and the metal halide at that temperature, resulting in depositing and growing the metal product on the surface of the particles.

8 Claims, 1 Drawing Sheet



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭64-15334

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和64年(1989)1月19日
 G 22 B 34/10 7619-4K
 34/24 7619-4K
 # C 01 B 33/02 B-6570-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化金属よりの金属の製造法

⑯ 特 願 昭62-169715

⑰ 出 願 昭62(1987)7月9日

⑱ 発 明 者 奥 平 成 教 神奈川県中郡二宮町百合ヶ丘2-9-5
 ⑲ 発 明 者 入 江 武 文 神奈川県茅ヶ崎市矢畑733
 ⑳ 発 明 者 内 田 絃 神奈川県茅ヶ崎市窪田2-1-15
 ㉑ 発 明 者 深 澤 英 一 神奈川県高座郡寒川町小谷633 みゆきハイム201号
 ㉒ 発 明 者 小 林 一 彦 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎511-3-403
 ㉓ 発 明 者 山 口 雅 憲 神奈川県足柄上郡中井町松本889
 ㉔ 出 願 人 東邦テタニウム株式会社 東京都港区港南2丁目13番31号
 ㉕ 代 理 人 弁理士 川崎 隆夫

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン化金属よりの金属の製造法

2. 特許請求の範囲

1. ハロゲン化金属を還元剤金属で還元して金属を製造する方法において、反応器内に生成される金属の粒子を導入し、粒子群の下から気体を吹き上げ粒子群を浮遊させて懸濁層を形成させつつ、生成される金属の融点未満の温度でかつその温度における還元剤金属及び還元剤金属ハロゲン化合物のいずれの蒸気圧よりも低い圧力で、金属粒子を反応域として金属粒子の表面でハロゲン化金属の還元反応を進行させて金属粒子表面に生成金属を固着生長させ、生成金属が固着生長した金属粒子を反応域より連続的に抜き出すことを特徴とするハロゲン化金属よりの金属の製造法。

2. ハロゲン化金属の蒸気と還元剤金属の蒸気を粒子群の下から吹き上げ粒子群を浮遊させ懸濁層を形成することからなる特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化金属よりの金属の製造

法。

3. ハロゲン化金属の蒸気を粒子群の下から吹き上げ粒子群を浮遊させ懸濁層を形成させつつ、還元剤金属を塊状で反応域に投入することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化金属よりの金属の製造法。

4. 不活性ガスを粒子群の下から吹き上げ粒子群を浮遊させ懸濁層を形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化金属よりの金属の製造法。

5. ハロゲン化金属が塩化チタン、塩化グルコニウム、塩化塩素、塩化タンタル、又は塩化ニオブであり、還元剤金属がマグネシウム又はナトリウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化金属よりの金属の製造法。

6. 反応温度が1100℃、反応圧力が20～50 Torrであることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載のハロゲン化金属よりの金属の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化金属を還元して金属を製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

ハロゲン化金属を還元して金属を得る方法に関しては、例えば金属チタン又は金属ジルコニウムの製造におけるクロール法が知られている。又、特公開 33-3004号に記載のチタトリポン装置上で四塩化チタンとマグネシウムの反応を進行させ、生成した金属チタンをその表面に固着生長させる方法も公知の技術として知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、これら従来の製造法では、生成した金属がクロール法においては反応容器の底部や底部に樹枝状に多孔質の固体チタンとして付着し、特公開 33-3004号の方法においても同様にトリポン及びそのトリポンの支持枠に固着するため、以後の製造工程に移行する前にその剥離作業を必要とする。このため製造工程の連続化が妨げられ、

生長した金属粒子を反応器より連続的に抜き出すことを特徴とするものである。

以下、図面を参照して本発明により四塩化チタンを金属マグネシウムで還元して金属チタンを製造する例について説明する。

棒付図面は本発明の一実施例に係る金属チタンの製造方法を示す工程図であり、四塩化チタンは貯蔵タンク1より定量ポンプ2により四塩化チタン蒸発器3に定量供給され、四塩化チタン蒸発器3に供給で供給された四塩化チタンを昇熱して気化させ、更に過熱する。気体金属マグネシウムは容器4よりマグネシウム精製器5に送入する。マグネシウム精製器5に送入された熔融マグネシウムはスポンジ状チタン層等を通過させることにより、クロム、ニッケル等の金属成分及びマグネシウム中に含有されている酸素、窒素等を除去精製したのち、ポンプ6によりマグネシウム蒸発器7に送入し、熔融マグネシウムを加熱して気化させ定量供給する。四塩化チタン蒸発器3及びマグネシウム蒸発器7の器内圧力はほぼ大気圧とする、

止むなくバッチ法を採用することをお願いしている。さらに、反応容器壁等に付着したチタンは高温での脱性がきわめて強いため、剥離等からの汚染を受けやすく得られるチタンの品質が低下する。

本発明はこのような従来技術の欠点を解消し、均質な高純度の金属をハロゲン化金属を還元して連続的に製造する方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明はハロゲン化金属を還元剤金属で還元して金属を製造する方法において、反応器内に生成される金属の粒子を導入し、粒子群の下方から気体を吹き上げ粒子群を浮遊させて懸濁層を形成させつつ生成される金属の融点未満の温度でかつその温度における還元剤金属及び還元剤金属ハロゲン化合物のいずれの蒸気圧よりも低い圧力で、金属粒子を反応核として金属粒子の表面でハロゲン化金属の還元反応を進行させて金属粒子表面に生成金属を固着生長させ、生成金属が腐着

四塩化チタン蒸発器3及びマグネシウム蒸発器7で気化した四塩化チタン及びマグネシウムの蒸気は管8及び9を経てそれぞれ別個の引出管により反応器10の下端から上向きに反応器10内に噴出させる。

反応器10には反応核すなわチタン生成核としての金属チタン粒子を反応器底部に設けたホッパー11より定量供給する。チタン粒子は直径 $0.2\text{mm} \sim 2\text{mm}$ 、表面積 $12.6 \times 10^{-4} \sim 12.6 \times 10^{-6}\text{m}^2$ 、重量 $1.8 \cdot 8 \times 10^{-4} \sim 1.8 \cdot 8 \times 10^{-4}\text{Kg}$ の範囲である。反応初期にはこのチタン粒子としては市販されているチタン粉粒、又は、スポンジチタン製造工程で得られるフィニッシュチタン粉、あるいはチタニウムゲルを切削した後これを粉砕して得られるチタン粉を用いる。

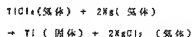
反応器内の温度はチタンの融点(1670°C)未満に維持するとともに反応器内をこの温度でマグネシウム及び塩化マグネシウムが凝縮しない圧力に減圧する。反応器内の温度は反応器材質の選

定上は出来るだけ低い方が好ましく、一方、反応器内壁に塩化マグネシウムを凝縮させないためには、内腔温度は高く圧力は低い方が望ましい。更に、反応器で副生した塩化マグネシウム及び過剰のマグネシウムを系外に排出して凝縮器15で濃縮として抽集回収するためには、凝縮器内の圧力は高い方が好ましく、従って反応器内圧も高い方がよい。本発明の実施にあっては、これらの相矛盾した要件を両立させるため、反応温度を約1100℃、反応器圧力を約50 Torrに設定した。

反応器10の下端より供給される四塩化チタンとマグネシウムの蒸気は、反応器10内が減圧に維持されているため、反応器10の下部より向上きに噴射し、この噴射エネルギーにより反応器10内に装入したチタン粒子群を反応器内に浮遊させ懸濁状態とする。チタン粒子を反応器10内で炭化又は酸化させるには、四塩化チタンとマグネシウム蒸気の噴射エネルギーによる他に、例えばアルゴンガス等の不活性ガスを反応

器10下方より向上きに吹き上げチタン粒子の懸濁層を形成し、このチタン粒子懸濁層に四塩化チタンとマグネシウム蒸気を注入するようにしてもよい。四塩化チタンを反応完結させる為には反応器には化学量論比よりやや過剰のマグネシウムを供給することが望ましい。

四塩化チタンとマグネシウム蒸気は反応器10内のチタン粒子懸濁層内に噴射させると、四塩化チタンとマグネシウム蒸気は著しい発熱を伴って反応し、懸濁層のチタン粒子を反応核としてその表面で四塩化チタンはマグネシウムにより次の反応式によって還元される。



チタン粒子表面で反応を起して生成したチタンはチタン粒子表面に固着集積し、チタン粒子の径は反応器内で旋動する間に徐々に拡大しその重量が増大する。

反応域の温度はチタンの融点未満に調整され、圧力をその温度におけるマグネシウム及び塩化マ

グネシウムの蒸気圧以下に維持しているため、四塩化チタン及びマグネシウムは気相で反応し反応生成物としてのチタンはチタン粒子表面で集積してその表面に固着生要するとともに、反応生成物としての塩化マグネシウム及び未反応の過剰のマグネシウムは反応域で凝縮することなく混合ガスとして系外に排出される。因に、反応域の温度条件を1100℃、圧力条件を50 Torrとすると、この温度における塩化マグネシウムの蒸気圧は86 Torrであり、マグネシウムの蒸気圧は736 Torrであるため、塩化マグネシウム及びマグネシウムは反応域で炭化し酸化することなく反応域より除外され、次第に設けた冷却域に至って塩化又は酸化して回収される。

反応生成物のチタンが表面に固着したチタン粒子は、所定の時間懸濁層内を循環させながら、固着したチタンの表面でさらに還元反応を進行させることによりチタン粒子表面にチタンが生長集積する。チタン粒子の径が2倍～4倍になった時点で、この全凝縮を反応器10の側壁に設けた凝縮

管12を介して、反応器10内の懸濁層より連続的に抜き出し冷却器13に導き、外部より冷却して凝縮にまで冷却する。冷却器13で冷却した全凝縮はロッカーバルブにより切り出し精製器14に装入し、直径0.5mm以下の微粒とそれ以上の粗粒とに精製して、粗粒を製品とし微粒は再度反応器に戻し反応核として使用する。

反応器より排出した副生の塩化マグネシウム及び過剰のマグネシウムの混合蒸気は、凝縮器15に至り凝縮塩化し、塩化した塩化マグネシウム及びマグネシウムを真空槽を経て溶存分離器16に落下させ、比重差により塩化マグネシウムとマグネシウムとを分離し、マグネシウムは反応器内に再循環させて使用し、塩化マグネシウムは回収してマグネシウム電解槽に送られる。17は、装置を減圧する為の真空ポンプである。

【発明の効果】

本発明は減圧に保持した反応器内に四塩化チタンとマグネシウム蒸気を噴射して懸濁層を形成し、チタン粒子をチタン生成核としてその表面で

還元反応を進行させるため、生成するチタンはチタン粒子表面に固着し、反応器壁面や底に付着することはない。従って、製品金属が反応器壁等から汚染を受けることがない。又、反応核として比表面積の大きいチタン粒子を用いるのできわめて高い反応効率を得られる。更に、反応達が減圧に保持されているため、チタン粒の微細内部構造に属する過剰のマグネシウム及び過剰の塩化マグネシウムは、チタン粒が反応器内で流動する間に減圧蒸発されて、上記マグネシウム及び塩化マグネシウムが除去された純度の高い金属粒が得られる。

なお、上記説明では本発明を金属チタンの製造に適用したが、もちろんジルコニウム、珪素、タンタル、ニオブ等の製造にも本発明を供し得る。又、還元剤金属としてナトリウムを使用することもできる。

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

（実施例1）

で、反応器壁による汚染及びスポンジの微細構造内部には過剰の塩化マグネシウム及び過剰のマグネシウムの残留が認められずきわめて純度の高いものであった。

（実施例2）

内径300mmのチタンを内張りした反応器に、平均粒径0.5mmのチタン粒子30Kgを装入し、反応器を外部より加熱して1100℃に温度調節し、圧力を自動圧力調節器により50 Torrに保持した。反応器下部より四塩化チタンとマグネシウムの蒸気をそれぞれ別個の噴出口より四塩化チタン17.95Kg/h、マグネシウム5.7Kg/hを反応器内に噴射させてチタン粒子を浮遊させて懸濁状態とした。四塩化チタンとマグネシウムの噴射と同時に反応が起こり、炉温は上昇傾向となるので外部より加熱量を調整し反応温度を1100℃に保った。10分間経過後、放熱管より4.53Kg/hの割合で金属粒を抜き出した。冷却後検測して直径0.5mm以下の粒子を0.9Kg/hの割合で反応器頭上より

内径200mmのチタンを内張りした反応器に、平均粒径0.5mmのチタン粒子を12Kgを装入し、反応器を外部より加熱して1100℃に温度調節し、且つ反応器内部を真空ポンプにより50 Torrに圧力調節した。反応器下部より372℃に加熱した四塩化チタンと1120℃のマグネシウムの蒸気をそれぞれ別個の噴出口より四塩化チタン79.80g/h、マグネシウム2539.2g/hを反応器内に噴射させてチタン粒子を浮遊させて懸濁状態とした。四塩化チタンとマグネシウムの噴射と同時に反応が起こり、炉温は上昇傾向となるので外部よりの加熱量を調整し反応温度を1100℃に保った。1時間の反応で放熱管より2012gの金属粒を抜き出した。20%過剰に加えたマグネシウム及び過剰した塩化マグネシウムを凝縮器で冷却のち、液体分離器でマグネシウムと塩化マグネシウムを分離し塩化マグネシウム8455.8gを液体として循環した。得られた金属粒はチタン粒子を反応核としてその表面に生成チタンが固着生長したチタン粒

り反応器内のチタン粒子懸濁層に戻した。一方過剰の塩化マグネシウムと過剰供給分のマグネシウム合計19.9Kgを777℃に保った凝縮器により凝縮液化した。真空管を通して液状の塩化マグネシウム及びマグネシウムを得た。反応は5時間継続した。得られた金属粒はチタン粒子を反応核としてその表面に生成チタンが固着生長したチタン粒で、反応器壁による汚染及びスポンジの微細構造内部には過剰の塩化マグネシウム及び過剰のマグネシウムの残留が認められずきわめて純度の高いものであった。

（実施例3）

実施例1と同じ条件で四塩化チタン8Kg/h、マグネシウム2.8Kg/h、酸素還元剤を気体でマグネシウムを液体で反応器内に噴射させて反応させた。反応の状態は実施例1とほとんど異なることなく進行した。2時間の反応後、運転を停止し、反応器からチタン粒子約4.0Kgを抜き出した。その粒度は0.3~2.2mmであり、平均粒径は0.8mmであった。

(比較例1)

チタン粒子を反応器に装入しないで実施例1と同じ条件で四塩化チタンとマグネシウムを気相反応させた。反応器内にわずかに生成チタンが認められたが大部分は、金属チタンとはならず、低融点化合物として凝縮器に凝出した。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の一次態様に係る金属の製造方法を示す工程図である。

3...四塩化チタン蒸发器、7...マグネシウム蒸发器、10...反応器、13...冷却器、14...分離器、15...凝縮器、16...溶体分離器

特許出願人 東邦チタニウム株式会社
代理人 弁護士 加藤 敏夫

